



(8000円)

特許願 後記号なし

昭和46年11月27日

特許庁長官

1. 発明の名称 クロム測定方法

2. 発明者

大塚製薬株式会社

3. 特許出願人

大塚製薬株式会社

株式会社 ユニオン技研

代表者 佐々木 健郎

4. 代理人 〒604

京都市中京区御幸町通三条上る丸屋町330番地の1

弁理士(1618)新 実 芳 太 郎

同 所

弁理士(5965)新 実 健 郎

5. 添付書類の目録

(1) 委任状 1 通

(2) 明細書 1 通

(3) 図面 1 通

(4) 特許願書原本 1 通

特許庁
461126
出願第一
期日

①特開昭 48-60694

④公開日 昭48.(1973) 8.25

②特願昭 46-95626

②出願日 昭46.(1971) 11.27

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7268 41
6236 23

113 D14
111 F2

明 細 書

1 発明の名称 クロム測定方法

2 特許請求の範囲

三価および六価のクロムを含む試料を収容した吸光セルに400~650nmの範囲において三価クロムが等しい吸光度を示す2つの波長と、三価および六価クロムの吸光度がいずれも実質上零または極小となる波長とを選択してこれら3波長を順次切換えて投射し、前記吸光セルを透過した光を電気信号に変換する光電変換手段の出力を前記3つの波長に対応するものと取出して、各2出力の組合せを2つ作り、各組合せられた2出力の比をそれぞれ求めることにより三価クロムおよび六価クロムの各濃度を求めるようにしたことを特徴とする三価クロムおよび六価クロムの同時測定方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はクロムの測定において混在した六価クロムおよび三価クロムの各濃度を同時に測定するための方法に関するものである。

溶液中のクロム濃度は、特にメッキ工場においてクロムメッキ溶液の濃度管理を行なう場合などに、能率的に測定する必要があり、その自動化が要請されている。

従来、メッキ液の濃度を測定するには化学分析(測定)によるほかなく、また、メッキ液の老化を知るには六価クロムと三価クロムとを別別に定量しなければならず、そのためには非常に面倒な操作と、少なくとも1時間以上もの長い測定時間を要した。

本発明は特にメッキ工場における濃度管理に適する六価および三価クロムの同時個別濃度測定を可能にする分光的方法を提供するものであり、これによつてメッキの品質向上および工場外へのクロム排出の規制とに役立つことを目的とする。

本発明の方法は六価クロムおよび三価クロムがそれぞれ400~700 nmの波長に対して示す固有の吸収曲線を利用して、六価クロムおよび三価クロム化合物の混在する試料に、この範囲内のいくつかの波長を吸収させて試料全体の吸光度を求め、かつ波長ごとの吸光度を比較することにより、六価クロムおよび三価クロムの吸収曲線の大きさの関係を導き各価クロムの濃度を個別に知るようにしたものである。

六価クロムおよび三価クロムの吸収スペクトルの形はそれぞれ第1図において(1)、(2)として示されるとおりである。六価クロムのスペクトル(1)は波長400 nm付近で極大もしくは導関数が零に近い値をとり、その付近から増曲して500~580 nm 程度まで直線的に降下し、さらに波長が大きくなるとここで若干勾配がゆるやかになつて650 nm 付近で実質上零となる形を有する。次に三価クロムの吸収スペクトル(2)は波長420~450 nm と、600 nm の付近にそれぞれ極大点を、また波長520 nm

の付近に極小点を有し、波長670~680 nm の付近で零になるといふ形の曲線を示す。各曲線(1)および(2)の大きさの関係は六価クロム濃度:三価クロム濃度の比が50:1位のときこの第1図のようになるが、両者の濃度比がほぼ等しいときには六価クロムの吸光度曲線が三価クロムの吸光度曲線の下に位置するようになる。各価クロムの濃度比がその他の関係にあるときの両者のスペクトル対比図は第1図および上述の説明より容易に了解されよう。ただし、第1図は各価クロムの濃度が既知として描かれたものであり、試料の吸光度曲線は両者のスペクトルを合成したものとして、第2図に示されることに留意すべきである。

本発明の方法によれば六価クロムおよび三価クロムを含む試料に、上述のような各価クロムの吸収スペクトルを考慮して、三価クロムも六価クロムも吸光度がほぼ零となる波長 λ_1 と、三価クロムが実質上同一の吸光度を示す2つの波長 λ_2 、 λ_3 とを用い、これら各波長について

試料の吸光度を求める。すなわち、第1図および第2図の例では $\lambda_1 = 650$ nm、 $\lambda_2 = 605$ nm、さらに $\lambda_3 = 580$ nm と定めることができ、両者がほぼ等濃度の場合には $\lambda_2 = 500$ nm、 $\lambda_3 = 450$ nm、さらに $\lambda_4 = 400$ nm と定めることができる。 λ_1 は必ずしも三価クロムおよび六価クロムの吸光度が零になる場合だけでなく、前述した λ_1 および λ_2 における吸光度に比して著しく小さければ λ_2 における三価クロムの吸光度と六価クロムの吸光度に多少差があつても差をえない。

これらの波長に関する試料の吸光度および吸光度の比較から三価および六価クロムの濃度を求める手順を説明するため、第1図を参照し、かつ、 λ_1 、 λ_2 および λ_3 に対応する試料の吸光度をそれぞれ E_1 、 E_2 および E_3 として(第3図参照)次の2式を求める。

$$E_1 - E_2 = E_{01} \quad (1)$$

$$E_2 - E_3 = E_{02} \quad (2)$$

第1式は三価クロムの吸光度曲線の降下がゆるやかになつてほぼ零に近くなつた点 λ_1 の吸光度を、 E_1 の場合吸光度から減じたことを意味し、 λ_2 における六価クロムの吸光度は比較的小さいこと、および第2式からこの六価クロム吸光度(E_2)を導出して補正することもできるとを考えると、三価クロムの $E_1 - E_2$ 間の実質的な吸光度曲線の変化が得られたことになり、したがつて第1式、 $E_1 - E_2 = E_{01}$ により、三価クロムの試料中濃度が求められることになる。

次に、第2式 $E_2 - E_3 = E_{02}$ は、三価クロムの吸光度が等しい波長 λ_2 、 λ_3 に関するものであり、したがつて E_{02} 中には三価クロムのこれら両波長に対する吸光度は打ち消されて全く含まれなくなり、 E_{02} は波長 $\lambda_2 - \lambda_3$ 間の六価クロム吸光度曲線の変化を示すことになり、結局、六価クロムの濃度はこの第2式より求めることができる。六価および三価クロムがほぼ等濃度の場合も同様に考えることができるであろう。

第3図には本発明の方法を実施するための計

ましい装置構成例が図解されている。この構成例において、ランプ10から出た光はレンズ11を透つて試料セル12に入射するようになつている。レンズ11と試料セル12との間には干渉フィルター13が設置されている。この干渉フィルター13は第4図に示すように各特定波長(λ₁, λ₂, および λ₃)のための3枚の干渉フィルター(6a), (6b) および (6c)を有し、モード17によつて駆動されるようになつている。したがつて試料セル12には干渉フィルター13の回転に従つて、順次 λ₁, λ₂, および λ₃ と異なる三つの波長が繰返し入射されることになり、試料セル12の後方にある光電子増倍管14は第5図Aに示す如く、それらの波長 λ₁, λ₂, および λ₃ に対応する3つの電気波形信号 B₁, B₂, および B₃ を順次的に発生する。14は、光電子増倍管14のための電圧源、即ち光電子増倍管14からの出力信号を増幅するための交流増幅器である。増幅器14から出た信号はゲートおよび整流回路15に与えられる。ゲートおよび整流回路15は3部分 G₁, G₂, および

U₁, U₂, および U₃ の並列回路からなり、各部分は第6図に示すように、たとえばトランジスタ T と、平滑回路16とを含み、増幅器14の出力が接続されるトランジスタのコレクタとエミッタとの間の接続は同期信号入力17を受けとるベースによつて制御される。同期信号入力17は第3図において干渉板駆動モード17の回転に同期した信号18により、各干渉板 (6a), (6b) および (6c) がそれぞれ光路中に位置する間に、G₁, G₂, および U₁, U₂, および U₃ にゲート入力を与え、それらのゲートおよび整流回路からそれぞれ第5図 B, C および D に示すように、両図 A の波長 λ₁ に対応する B₁ の増幅信号 E₁, λ₂ に対応する B₂ の増幅信号 E₂, および波長 λ₃ に対応する B₃ の増幅信号 E₃ が別々に取り出されるようにしたものである。各ゲートおよび整流回路から取り出された出力は、G₁, G₂ からのもの E₁, E₂ が第1の比較回路 L₁ に、また G₃, G₄ からのもの E₃, E₄ が第2の比較回路 L₂ にそれぞれ供給される。各比較回路は第7図のように、各波長たとえ

ば L₁ では λ₁, λ₂ に対応する入力 E₁, E₂ をそれぞれ増幅するオペレーショナルアンプ A₁, A₂ と、A₁ の出力 E₁ が各アンプの入力抵抗をそれぞれ R₁, R₂ として $E_1 = -K_{A1} \left(-\frac{E_1}{R_1} \times \frac{R_2}{R_1} \right)$ となるように A₁, A₂ 間に相互接続されたトランジスタ T₁, T₂ とを含むものである。ここに、R₁/R₂ は定数項であり、 $-K_{A1} (E_1/E_2) = -K_{A1} E_1$ であるから、この値、すなわち E₁ は前述した第1式 $E_1 - E_2 = E_3$ と一定の関係を有することと明らかである。これによつて対比較回路 L₁ の出力は三価クロムの濃度を指示することができる。同様の理由により、波長 λ₁, λ₂ に対応する入力を受けとる比較回路 L₂ の出力は六価クロム濃度を指示することになるのは容易に理解されよう。

なお、対比較回路 L₁, L₂ の代りに直接3つの入力の差を求めるための回路を用いることは自由であり、それらは求めるべき各価クロム濃度の精度と装置のコストおよび扱い易さ等で任意

に定められることである。また、3波長における合成吸光度を求めてから、それらのもつと別の比較模式や、正確な吸光度算出式をたてて、測定に適用することも可能であるが、ここではそれらの説明を省略する。

以上の如く構成された本発明の方法によれば、各価クロムの濃度をきわめて簡単にかつ短時間で測定することが可能となることは明らかである。したがつてこの方法をメッキ液の管理に適用すると、常にその組成を最良の条件に保てるため、メッキ製品の品質を一定かつ良好に維持することができる。また三価クロムが増加して、いわゆる老化した液の換液を極力抑え、また簡単な設備による再生使用が可能となる等、種々の貢献を行なうものである。

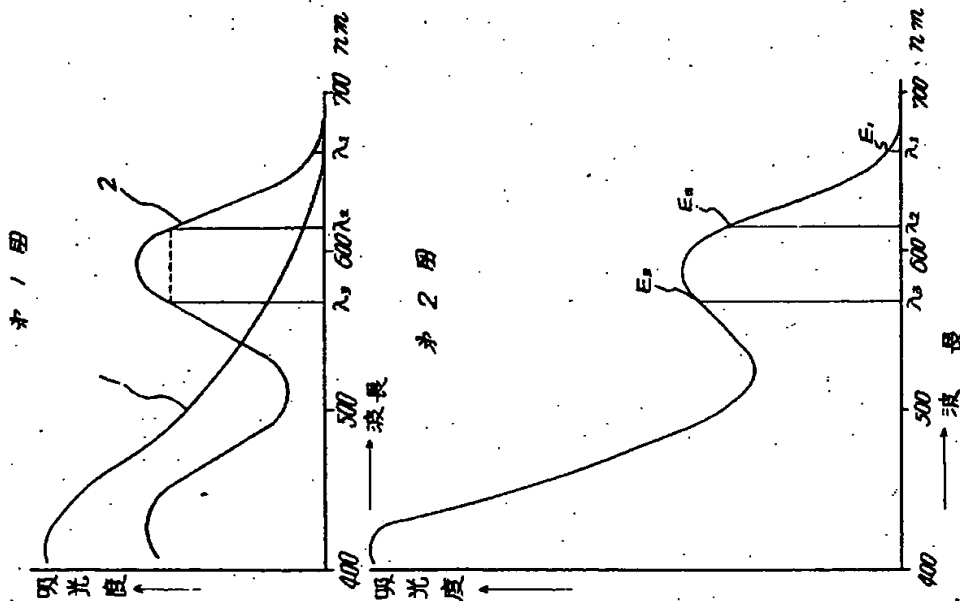
4 図面の簡単な説明

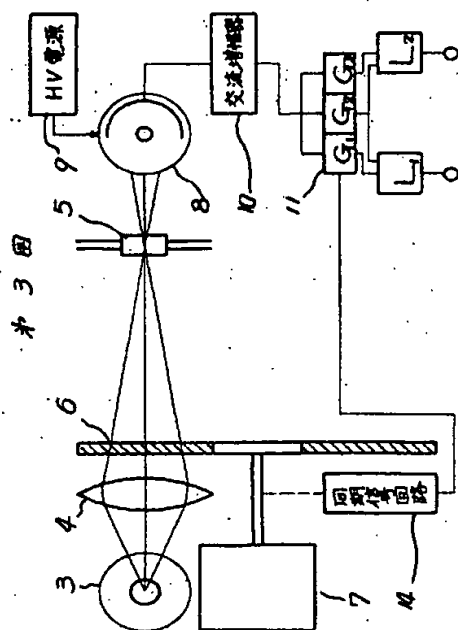
第1図は六価クロムと三価クロムの吸光度曲線、第2図は六価クロムと三価クロムの合成吸光度曲線、第3図は本発明の方法を実施するための装置構成例を示す図、第4図は干渉フィルター板の平面図、第5図は5つの各波長に対応する電気出力およびその位相関係を示す図、第6図は光電子増倍管の出力増幅信号を波長別に鑑別するためのゲートおよび整流回路の結線図、第7図は比対数回路の構成図である。

- (1) - - - - 六価クロムの吸光度曲線
- (2) - - - - 三価クロムの吸光度曲線
- (3) - - - - 光源
- (4) - - - - レンズ
- (5) - - - - 試料セル
- (6) - - - - 干渉フィルター板
- (7) - - - - モード
- (8) - - - - 増幅器
- (9) - - - - 光電子増倍管用電源
- (10) - - - - 本発明装置

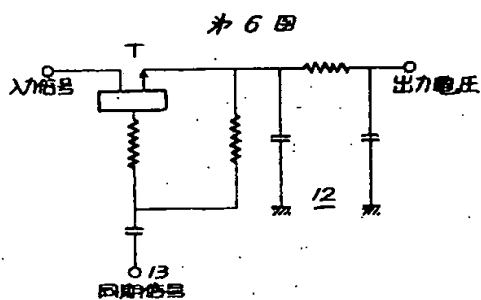
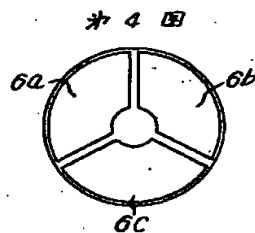
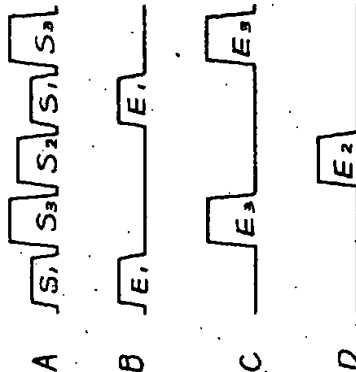
- 00 - - - - ゲートおよび整流回路
- 02 - - - - 平滑回路
- 03 - - - - 同期信号入力
- 04 - - - - 同期信号回路

特許出願人 株式会社 ユニオン技研
代理人 新 興 芳 太 郎
同 新 興 報 郎





第5图



第7图

